



⑯ BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES

PATENTAMT

Offenlegungsschrift

⑯ DE 42 08 946 A 1

⑮ Int. Cl. 5:

C 08 B 33/02

C 08 B 31/04

C 08 B 3/16

C 08 B 37/00

B 65 D 1/26

B 65 D 65/46

C 08 L 5/00

C 08 L 3/16

C 08 L 3/06

C 08 L 1/10

// B29C 45/00,47/00,

43/24,49/04,B29K

35:00,A47G 19/03

DE 42 08 946 A 1

⑯ Aktenzeichen: P 42 08 946.8

⑯ Anmeldetag: 19. 3. 92

⑯ Offenlegungstag: 23. 9. 93

⑯ Anmelder:

Wacker-Chemie GmbH, 81737 München, DE

⑯ Erfinder:

Fleischmann, Gerald, Dipl.-Chem. Dr., 8263
Burghausen, DE; Eck, Herbert, Dipl.-Chem. Dr., 8263
Burghausen, DE

⑯ Biologisch abbaubare Kunststoffe

⑯ Gegenstand der Erfindung sind biologisch abbaubare Kunststoffe auf der Basis von acylierten Polysacchariden, dadurch gekennzeichnet, daß zumindest ein Teil der Acylreste zusätzlich mit Amidgruppen substituiert ist. Die biologisch abbaubaren Kunststoffe lassen sich mit den in der Kunststoffverarbeitung üblichen Verfahren wie Extrusion, Spritzguß, Blasformung oder Kalandrierung verarbeiten. Sie eignen sich zur Herstellung von biologisch abbaubaren Formkörpern, beispielsweise Einwegartikeln wie Becher, Teller, Flaschen.

DE 42 08 946 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 07. 93 308 038/407

6/55

Beschreibung

Die Erfindung betrifft biologisch abbaubare Kunststoffe auf der Basis von acylierten Polysacchariden sowie Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung.

5 Im Stand der Technik (R. Narayan, Kunststoffe 79 (1989) 10, S. 1022; J.D. Evans, Chemtech, Januar 1990, S. 38) sind zwei Arten von biologisch abbaubaren Kunststoffen bekannt: Nichtabbaubare Polymere, wie Polyethylen, Polypropylen, Polystyrol, denen eine nicht oder wenig modifizierte Stärke als Füllstoff zugesetzt wird. Beim mikrobiologischen Abbau des Stärkanteils in der Zusammensetzung zerfällt die Polymermatrix im Boden in sehr feine Teilchen ohne jedoch wirklich abgebaut zu werden.

10 Biologisch echt abbaubare Kunststoffe auf der Basis von synthetisch oder biotechnologisch hergestellten aliphatischen Polyester (Poly- β -hydroxybuttersäure, Polymilchsäure, Polycaprolacton) oder Celluloseestern, denen biologisch abbaubare Weichmacher wie Citronensäureester bzw. niedermolekulare Polyester zugesetzt sind (DE-A 39 14 022). Nachteilig bei den bis dato bekannten biologisch echt abbaubaren Kunststoffen ist die geringe mechanische Festigkeit der daraus gefertigten Produkte.

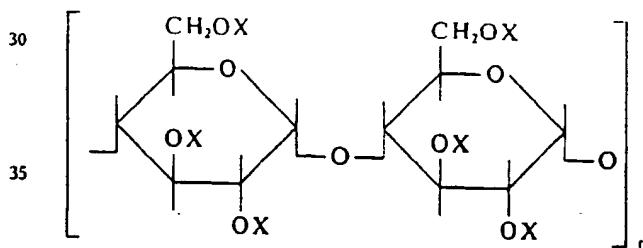
15 Es bestand daher die Aufgabe biologisch abbaubare Polymere zur Verfügung zu stellen, welche die genannten Nachteile nicht aufweisen.

Gegenstand der Erfindung sind biologisch abbaubare Kunststoffe auf der Basis von acylierten Polysaccharide, dadurch gekennzeichnet, daß zumindest ein Teil der Acylreste zusätzlich mit Amidgruppen substituiert ist.

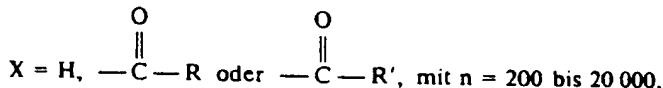
20 Die acylierten Polysaccharide sind linear oder verzweigt und vorzugsweise aus Glucose-, Galactose-, Glucuronsäure-, Galacturonsäure-, Xylose-, Arabinose-, Mannose- oder Rhamnose-Einheiten aufgebaut, welche in α -glykosidischer oder β -glykosidischer Bindung in den Positionen 1-3, 1-4 und/oder 1-6 miteinander verknüpft sind und vorzugsweise 200 bis 20 000 Monosaccharideinheiten enthalten.

25 Am Beispiel von Amylose, welche überwiegend linear α -1-4-verknüpfte Glucoseeinheiten enthält, sei beispielhaft die Substitution der erfundungsgemäßen Polysaccharide mit Acyl- bzw. Amidoacylgruppen in Form einer allgemeinen Formel dargestellt:

Abgesehen von der zugrundeliegenden Monosaccharid-Einheit und der Art der glykosidischen Verknüpfung zum Polysaccharid, gehorchen die erfundungsgemäßen Polysaccharide der allgemeinen Formel



40 wobei

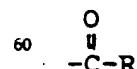


45 R = H, ein linearer oder verzweigter Alkyl- oder Alkenylrest mit 1 bis 18 C-Atomen, ein Aryl- oder ein Aralkylrest, welcher gegebenenfalls noch mit Ether- oder Estergruppen substituiert ist,

50 $R' = -CH_2-(CH_2)_2CH_3, -(CH_2)_m-NH-Y \text{ oder } -(CH_2)_r-C(=O)-NZ_2, \text{ mit}$

55 $Y = C(=O)-R, Z = R, m = 1 \text{ bis } 12 \text{ und } r = 1 \text{ bis } 10.$

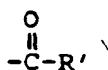
Geeignete Acylreste



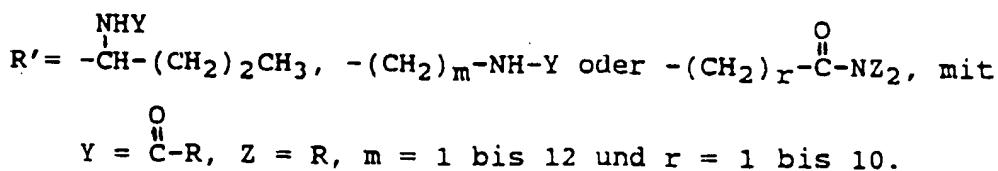
60 sind solche, die sich von linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten aliphatischen Carbonsäuren mit 1 bis 18 C-Atomen oder von aromatischen oder araliphatischen Carbonsäuren ableiten, wobei die genannten Acyleinheiten gegebenenfalls noch mit Ether- oder Estergruppen substituiert sein können.

65 Vorzugsweise enthalten die erfundungsgemäßen Polysaccharide als Acylreste einen Formyl-, Acetyl-, Propionyl-, iso-Butyryl- und/oder Butyryl-Rest.

Geeignete Amidgruppen enthaltende Acylreste



sind solche, welche sich von N-acylierten Aminocarbonsäuren oder von Dicarbonsäuremonoamiden oder von Dicarbonsäuremono-N-alkylamiden ableiten, wobei R' die folgende Bedeutung hat:



Bevorzugte amidogruppenhaltige Acylreste sind der N-Acetamidoacetyl-, 3-Acetamidopropionyl-, 4-N-Acetimidobutyryl-, 6-N-Acetamidohexanoyl- und/oder Butandicarbonsäuremonoamidoylrest.

Der durchschnittliche Substitutionsgrad (DS) der acyl- bzw. amidoacyl-substituierten Monosaccharid-Einheiten beträgt vorzugsweise von 1.5 bis 3.0, besonders bevorzugt 2.0 bis 3.0. Insbesonders beträgt der Substitutionsgrad für die Amidoacyl-Gruppen von 0.5 bis 50 Mol%, am meisten bevorzugt 1.3 bis 40 Mol%, bezogen auf die gesamten Acyl- und Amidoacyl-Gruppen, wobei dies einem durchschnittlichen Substitutionsgrad für die Amidoacyl-Gruppen per se von DS = 0.0075 bis 1.5, insbesonders 0.02 bis 1.2, entspricht.

Bevorzugte Acyl- und Amidoacyl-substituierte Polysaccharide sind solche, die aus Glucoseeinheiten aufgebaut sind und deren durchschnittlicher Substitutionsgrad (DS) von 2.0 bis 3.0 beträgt.

Zur Herstellung wird das Polysaccharid zusammen mit einer Carbonsäure oder Carbonsäureanhydrid zur Acylierung in Gegenwart von einer Aminocarbonsäure oder Acylamidocarbonsäure oder Dicarbonsäuremono(N-alkyl)amid umgesetzt. Die Umsetzung erfolgt bei Temperaturen zwischen 0 und 150°C, vorzugsweise von 70 bis 130°C, in einem Rührkessel oder Kneter. Bei der Umsetzung geht das Produkt in Lösung und wird nach beendeter Reaktion ausgefällt. Geeignete Fällungsmittel sind Wasser, Alkohole wie Methanol oder Kohlenwasserstoffe.

Die Reaktion kann mit oder ohne Katalysator erfolgen. Geeignete Katalysatoren sind tertiäre Amine wie Triethylamin, N-Methylmorpholin oder Dicyclohexylmethylamin, aromatische Amine wie Pyridin oder 4-Dimethylaminopyridin, weitere Aminbasen wie Tetramethylgranidin, Tetramethylharnstoff oder Diazabicycloundecen, (Erdalkalihydroxide wie NaOH oder KOH, Alkalialze von Carbonsäuren wie Natriumacetat, Säuren wie Schwefelsäure, Methansulfonsäure oder Perchlorsäure oder Lewissäuren wie Bortrifluorid oder Zinkchlorid. Vorzugsweise wird der Katalysator in einer Menge von 0.01 bis 10.0 Gew.-% bei sauren Katalysatoren und in einer Menge von 0.1 bis 200 Gew.-% bei basischen Katalysatoren, jeweils bezogen auf eingesetztes Polysaccharid, verwendet.

Die Umsetzung kann gegebenenfalls auch in Gegenwart eines organischen Lösungsmittels durchgeführt werden. Geeignet sind Essigsäure, halogenierte Kohlenwasserstoffe, Ether, Ester, Amide, Sulfoxide und Carbamate, wie Diethylcarbonat oder Ethylencarbonat. Bevorzugt ist Essigsäure.

Die Molverhältnisse für die Umsetzung der Polysaccharide mit den Acyl- und Amidoacyl-Verbindungen betragen für die Gesamtacylgruppen (Acyl und Amidoacyl) pro Mol OH-Gruppen in der Monosaccharideinheit vorzugsweise von 0.5 bis 6.0 Mol Acylierungsmittel. Das Acylierungsmittel besteht dabei aus einem Gemisch aus Acylverbindung und Amidoacylverbindung oder aus einem Gemisch aus Acylverbindung und Aminocarbonsäure, wobei bei der letztgenannten Ausführungsform die Amidoacylverbindung in situ gebildet wird.

Acylverbindung und Amidoacylverbindung bzw. Aminocarbonsäure werden dabei in einem Verhältnis zueinander eingesetzt, das dem im Endprodukt gewünschten entspricht. Vorzugsweise werden die molaren Verhältnisse so gewählt, daß die Amidoacylverbindung bzw. die in situ gebildete Amidoacylverbindung, bezogen auf die molaren Verhältnisse im Endprodukt, im Überschuß vorliegt.

Als Polysaccharid-Edukte werden bei der Herstellung vorzugsweise Stärke, hochamylose Stärke, Amylose, Cellulose, Pektin, Xanthan, Guar, Gummi arabicum, Pullulan, Dextran, Xylan, Mannan, Carrageenan oder Carubin eingesetzt. Besonders bevorzugt sind hochamylose Stärken mit einem Amylosegehalt von mindestens 50% und Cellulose.

Bevorzugte Acylverbindungen sind Ameisensäure, Essigsäureanhydrid, Propionsäureanhydrid, Buttersäureanhydrid sowie gemischte Anhydride von Essigsäure, Buttersäure, Propionsäure und weiteren langketigen Carbonsäuren wie Laurinsäure oder Linolsäure. Besonders bevorzugt sind Essigsäureanhydrid, Propionsäureanhydrid, Buttersäureanhydrid sowie gemischte Anhydride aus Essigsäure und einer C₃- bis C₁₈-Carbonsäure. Insbesonders wird Essigsäureanhydrid eingesetzt.

Bevorzugte Edukte zur Einführung der Amidoacylgruppen sind α- und β-Aminocarbonsäuren, wobei diese während der Umsetzung in Gegenwart von Polysaccharid und Acylverbindung acyliert werden. Beispiele hierfür sind alle bekannten natürlichen α-Aminosäuren sowie Sarcosin, β-Alanin, 3-Aminopropionsäure, 4-Aminobuttersäure, 6-Aminohexansäure und 12-Aminododecansäure. Weitere bevorzugte Edukte sind die N-Acylderivate der genannten Aminocarbonsäuren, Dicarbonsäuremonoamide wie Bernsteinsäuremonoamid, Glutarsäuremonoamid und Maleinsäuremonoamid, sowie Dicarbonsäuremonoalkylamide. Bevorzugt werden auch die N-Alkyl-, N-Alkyloxyalkyl-, N-Hydroxyalkyl- und N-Acylalkoxyalkyl-Derivate der Dicarbonsäuremonoamide. Besonders bevorzugt werden Aminoessigsäure, 3-Aminopropionsäure, 4-Aminobuttersäure und 6-Aminohexansäure.

Die erfundungsgemäßen biologisch abbaubaren Kunststoffe lassen sich mit den in der Kunststoffverarbeitung üblichen Verfahren wie Extrusion, Spritzguß, Blasformung oder Kalandrierung verarbeiten. Sie eignen sich zur Herstellung von biologisch abbaubaren Formkörpern, beispielsweise Einwegartikeln wie Bechern, Tellern, Flaschen. Die biologisch abbaubaren Kunststoffe können auch mit den bekannten biologisch abbaubaren Weichmachern auf Esterbasis, beispielsweise Citronensäureester oder niedermolekulare aliphatische Polyester, verarbeitet werden. Beispiele für Produkte aus der Weichverarbeitung sind Folien für den Agrarbereich.

Die nachfolgenden Beispiele dienen zur weiteren Erläuterung der Erfindung:

Beispiel 1

Eine Mischung aus 60 g hochamyloser Maisstärke luftgetrocknet (entspricht 0.33 mol Glucoseeinheiten) und 10 g (76 mmol) 6-Aminocapronsäure und 5 g (60 mmol) Natriumacetat wurden in 50 ml Essigsäure und 250 ml (2.44 mol) Essigsäureanhydrid suspendiert. Die Mischung wurde 6 Stunden auf 120°C erhitzt, wobei eine zähe Masse entstand. Die Mischung wurde anschließend auf 50°C abgekühlt und in 600 ml Wasser eingerührt, wobei das Produkt ausfiel. Es wurde abgesaugt, mehrmals mit Wasser gewaschen und bei 80°C und 5 kPa getrocknet. Das Produkt hatte einen durchschnittlichen Substitutionsgrad von DS = 2.8 und einen Stickstoffgehalt von 0.7%.

Beispiel 2

Es wurde analog Beispiel 1 vorgegangen, mit der Abwandlung, daß anstatt 6-Aminohexansäure 10 g (112 mmol) 3-Aminopropionsäure und anstatt 250 ml nur 200 ml (1.95 mol) Essigsäureanhydrid eingesetzt wurden.

Das Produkt hatte einen durchschnittlichen Substitutionsgrad von DS = 2.9 und einen Stickstoffgehalt von 1.1%.

Vergleichsbeispiel A

60 g hochamylose Maisstärke luftgetrocknet (entspricht 0.33 mol Glucoseeinheiten) wurden in einer Mischung aus 100 ml Essigsäure und 200 ml (1.95 mol) Essigsäureanhydrid 8 Stunden auf 120°C erhitzt. Während der Reaktion ging die Stärke in Lösung, wobei eine hochviskose Masse entstand. Nach Abkühlen auf 50°C wurde die Reaktionsmischung mit Hilfe eines Ultraturrax in 600 ml Wasser eingerührt, wobei das Produkt ausfiel. Das Produkt wurde dreimal mit je 300 ml Wasser gewaschen und anschließend bei 80°C und 5 kPa getrocknet. Das Produkt hatte einen durchschnittlichen Substitutionsgrad von DS = 2.7.

Vergleichsbeispiel B

60 g hochamylose Maisstärke luftgetrocknet (entspricht 0.33 mol Glucoseeinheiten) wurden in einer Mischung aus 200 ml (1.95 mol) Essigsäureanhydrid, 100 ml Essigsäure und 10 g Natriumacetat suspendiert. Nach Zugabe von 10 g Ricinolsäure wurde die Reaktionsmischung 6 Stunden auf 120°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Produkt wie in Vergleichsbeispiel A beschrieben aufgearbeitet.

Das Produkt hatte einen durchschnittlichen Substitutionsgrad von DS = 2.8.

Zur Bestimmung der mechanischen Eigenschaften wurden aus den Produkten der Beispiele bzw. Vergleichsbeispiele durch Vergießen in Lösungsmittel Filme gefertigt und die Reißfestigkeit nach DIN 53504, die Reißdehnung nach DIN 53504 und der Weiterreißwiderstand nach DIN 53515 bestimmt. Die Prüfergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1

	Beispiel	Reißfestigkeit	Reißdehnung	Weiterreißwiderstand
Nr.		[N/mm ²]	[%]	[N/mm]
55	1	56.3	6.0	5.5
	2	50.2	6.4	6.5
	A	*	*	0.7
60	B	56.3	6.4	2.0

* bedeutet: Keine Messung möglich, da Produkt zu geringe Festigkeit besitzt.

Patentansprüche

1. Biologisch abbaubare Kunststoffe auf der Basis von acylierten Polysacchariden, dadurch gekennzeichnet, daß zumindest ein Teil der Acylreste zusätzlich mit Amidgruppen substituiert ist.
2. Biologisch abbaubare Kunststoffe nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die acylierten Polysaccharide linear oder verzweigt und aus Glucose-, Galactose-, Glucuronsäure-, Galacturonsäure-, Xylose-, Arabinose-, Mannose- oder Rhamnose-Einheiten aufgebaut sind, welche in α -glykosidischer oder β -glykosidischer Bindung in den Positionen 1—3, 1—4 und/oder 1—6 miteinander verknüpft sind und 200 bis 20 000 Monosaccharideinheiten enthalten.
3. Biologisch abbaubare Kunststoffe nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Acylreste solche von linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten aliphatischen Carbonsäuren mit 1 bis 18 C-Atomen oder von aromatischen oder araliphatischen Carbonsäuren enthalten sind, welche gegebenenfalls noch mit Ether- oder Estergruppen substituiert sind.
4. Biologisch abbaubare Kunststoffe nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Acylreste Formyl-, Acetyl, Propionyl-, iso-Butyryl- und/oder Butyryl-Reste enthalten sind.
5. Biologisch abbaubare Kunststoffe nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Amidgruppen enthaltende Acylreste $-\text{COR}'$ solche enthalten sind, welche sich von N-acylierten Aminocarbonsäuren oder von Dicarbonsäuremonoamiden oder von Dicarbonsäuremono-N-alkylamiden ableiten, wobei R' die Bedeutung

5

10

15

20

25

30

35

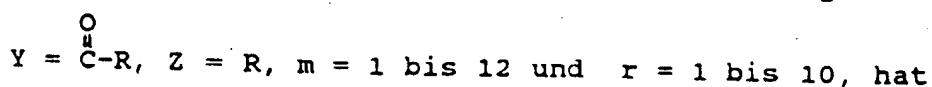
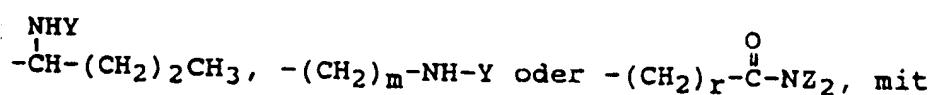
40

45

50

55

60



und R = H, ein linearer oder verzweigter Alkyl- oder Alkenylrest mit 1 bis 18 C-Atomen, ein Aryl- oder ein Aralkylrest, welcher gegebenenfalls noch mit Ether- oder Estergruppen substituiert ist.

6. Biologisch abbaubare Kunststoffe nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Amidgruppen enthaltenden Acylreste N-Acetamidoacetyl-, 3-Acetamidopropionyl-, 4-N-Acetamidobutyryl-, 6-N-Acetamidohexanoyl und/oder der Butandicarbonsäuremonoamidoyle-Rest sind.

7. Biologisch abbaubare Kunststoffe nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der durchschnittliche Substitutionsgrad (DS) der acyl- und amidoacyl-substituierten Monosaccharid-Einheiten von 1,5 bis 3,0 beträgt.

8. Biologisch abbaubare Kunststoffe nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Substitutionsgrad für die Amidoacyl-Gruppen von 0,5 bis 50 Mol%, bezogen auf die gesamten Acyl- und Amidoacyl-Gruppen, beträgt.

9. Verfahren zur Herstellung von biologisch abbaubaren Kunststoffen gemäß Anspruch 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man das Polysaccharid zusammen mit einer Carbonsäure oder einem Carbonsäure-anhydrid, in Gegenwart von einer Aminocarbonsäure, einer Acylamidocarbonsäure oder einem Dicarbonsäuremono(N-alkyl)amid, bei einer Temperatur zwischen 0 und 150°C in einem Rührkessel oder Kneter umsetzt und das Reaktionsprodukt nach beendeter Reaktion ausfällt.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Molverhältnis für die Umsetzung der Polysaccharide mit den Acyl- und Amidoacyl-Verbindungen pro Mol OH-Gruppen in der Monosaccharideinheit von 0,5 bis 6,0 Mol Acylierungsmittel beträgt.

11. Verfahren nach Anspruch 9 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die molaren Verhältnisse von Acylverbindung und Amidoacylverbindung oder Aminocarbonsäure so gewählt werden, daß die Aminoacylverbindung oder die in situ gebildete Aminoacylverbindung, bezogen auf die molaren Verhältnisse im Endprodukt, im Überschuß vorliegen.

12. Verfahren nach Anspruch 9 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß man als Polysaccharid-Edukte Stärke, hochamylose Stärke, Amylose, Cellulose, Pektin, Xanthan, Guarana, Gummi arabicum, Pullulan, Dextran, Xylan, Mannan, Carrageenan oder Carubin, als Acylverbindung Essigsäureanhydrid, Propionsäureanhydrid, Buttersäureanhydrid oder gemischte Anhydride aus Essigsäure und einer C₃— bis C₁₈-Carbonsäure, und als Edukte für die Amidoacylverbindung Aminoessigsäure, 3-Aminopropionsäure, 4-Aminobuttersäure oder 6-Aminohexansäure einsetzt.

13. Verwendung von biologisch abbaubaren Kunststoffen nach Anspruch 1 bis 12 zur Herstellung von biologisch abbaubaren Formkörpern mittels Extrusion, Spritzguß, Blasformung oder Kalandrierung.

65